

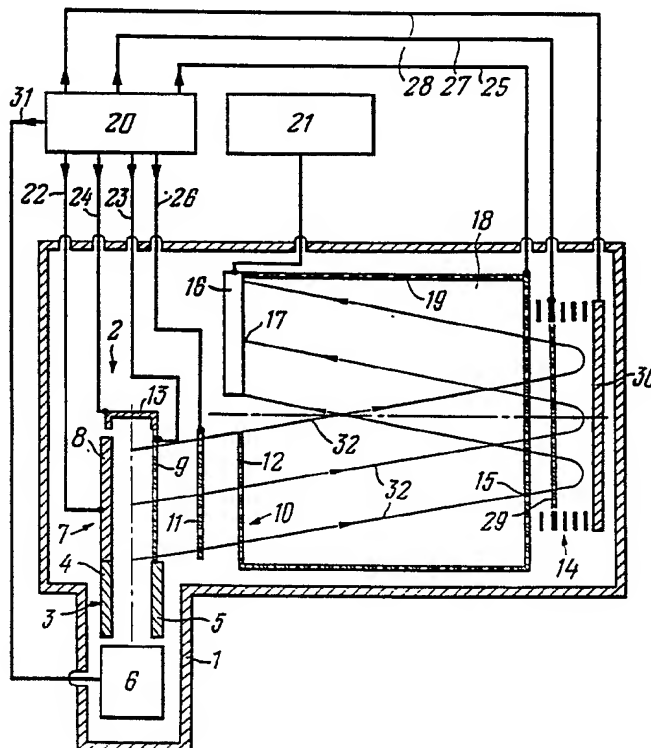
МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ  
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(51) Международная классификация изобретения <b>B:</b> <b>H01J 49/40</b>	<b>A1</b>	(11) Номер международной публикации: <b>WO 91/03071</b> (43) Дата международной публикации: <b>7 марта 1991 (07.03.91)</b>
<p>(21) Номер международной заявки: <b>PCT/SU89/00228</b></p> <p>(22) Дата международной подачи: <b>25 августа 1989 (25.08.89)</b></p> <p>(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме <b>US</b>): <b>ИНСТИТУТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ АКАДЕМИИ НАУК СССР [SU/SU]; Москва 117829, Ленинский пр., д. 38, корп. 2 (SU) [INSTITUT ENERGETICHESKIH PROBLEM KHMICHESKOI FIZIKI AKADEMII NAUK SSSR, Moscow (SU)].</b></p> <p>(72) Изобретатели; и</p> <p>(75) Изобретатели / Заявители (только для <b>US</b>): <b>ДОДОНОВ Александр Фёдорович [SU/SU]; пос. Черноголовка 142432, Московская обл., ул. Центральная, д. 4а, кв. 43 (SU) [DODONOV, Alexandr Fedorovich, pos. Chernogolovka (SU)]. ЧЕРНУШЕВИЧ Игорь Вадимович [SU/SU]; пос. Черноголовка 142432, Московская обл., ул. Центральная, д. 6, кв. 73 (SU) [CHERNUSHEVICH, Igor Vadimovich, pos. Chernogolovka (SU)]. ДОДОНОВА Тамара Фёдоровна [SU/SU]; пос. Черноголовка 142432,</b></p>		<p>Московская обл., ул. Центральная, д. 4а, кв. 43 (SU) [DODONOVA, Tamara Fedorovna, pos. Chernogolovka (SU)]. РАЗНИКОВ Валерий Владиславович [SU/SU]; пос. Черноголовка 142432, Московская обл., ул. Центральная, д. 4в, кв. 30 (SU) [RAZNIKOV, Valery Vladislavovich, pos. Chernogolovka (SU)]. ТАЛРОЗЕ Виктор Львович [SU/SU]; Москва 117977, ул. Косыгина, д. 11, кв. 21 (SU) [TALROZE, Viktor Lvovich, Moscow (SU)].</p> <p>(74) Агент: <b>ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПАЛАТА СССР; Москва 103735, ул. Куйбышева, д. 5/2 (SU) [THE USSR CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY, Moscow (SU)].</b></p> <p>(81) Указанные государства: <b>АТ</b> (европейский патент), <b>БЕ</b> (европейский патент), <b>СН</b> (европейский патент), <b>ДЕ*</b> (европейский патент), <b>FR</b> (европейский патент), <b>GB</b> (европейский патент), <b>HU</b>, <b>ИТ</b> (европейский патент), <b>JP</b>, <b>LU</b> (европейский патент), <b>NL</b> (европейский патент), <b>SE</b> (европейский патент), <b>US</b>.</p> <p><b>Опубликована</b> <i>С отчетом о международном поиске.</i></p>

(54) Title: **METHOD AND DEVICE FOR CONTINUOUS-WAVE ION BEAM TIME-OF-FLIGHT MASS-SPECTROMETRIC ANALYSIS**(54) Название изобретения: **СПОСОБ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПО ВРЕМЕНИ ПРОЛЁТА НЕПРЕРЫВНОГО ПУЧКА ИОНОВ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ**

## (57) Abstract

A method for continuous-wave ion beam time-of-flight mass-spectrometric analysis implemented by a corresponding device provides for directing a continuous-wave ion beam from an ion source (6) onto a means for periodical emission of ions with different mass of an ion modulator (2) in a direction perpendicular to the ion drift space (18). Then a periodical pulsed modulation of the ions with different mass is effected by means of successive accumulation of ions in the modulator (2) during the time of flight of the ions with the heaviest mass through the zone of their accumulation, and expulsion of ions with different mass by a means (7) for expulsion of ions with different mass of the ion modulator (2) from the zone of accumulation of ions with different mass, with simultaneous discontinuation of the continuous-wave beam of ions with different mass by a means (3) for periodical emission of ions with different mass for a time of their expulsion, and with subsequent acceleration of ions with different mass by a means (10) for acceleration of ions of different mass of the ion modulator (2) towards the ion drift space (18). Then packets of ions with the same mass are registered by means of an ion registration unit (21).



\* Впредь до нового объявления, указание «ДЕ» в международных заявках с датой международной подачи до 3 октября 1990г. будет иметь эффект на территории Федеративной Республики Германии, исключая территорию бывшей ГДР.

- 5       Способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, реализуемый устройством масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, заключается в том, что в средство периодической подачи ионов разных масс модулятора (2) ионов
- 10 перпендикулярно пространству (18) дрейфа ионов из источника (6) ионов подают непрерывный пучок ионов. Затем осуществляют периодическую импульсную модуляцию ионов разных масс попередным накоплением в модуляторе (2) ионов в течение времени полета ионами самой тяжелой массы области их накопления и выталкиванием ионов разных масс средством (7) вы-
- 15 талкивания ионов разных масс модулятора (2) ионов, накопленных ионов разных масс с одновременным прекращением подачи непрерывного пучка ионов разных масс средством (3) периодической подачи ионов разных масс на время их выталкива-
- 20 ния и последующим ускорением ионов разных масс средством (10) ускорения ионов разных масс модулятора (2) ионов в пространство (18) дрейфа ионов. Затем регистрируют блоком (21) регистрации ионов пакеты ионов одной массы.

### ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	ES	Испания	MG	Мадагаскар
AU	Австралия	FI	Финляндия	ML	Мали
BB	Барбадос	FR	Франция	MR	Мавритания
BE	Бельгия	GA	Габон	MW	Малави
BF	Буркина Фасо	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BG	Болгария	GR	Греция	NO	Норвегия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IT	Италия	RO	Румыния
CA	Канада	JP	Япония	SD	Судан
CF	Центральноафриканская Республика	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SE	Швеция
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SN	Сенегал
CH	Швейцария	LI	Лихтенштейн	SU	Советский Союз
CM	Камерун	LK	Шри Ланка	TD	Чад
DE	Германия	LU	Люксембург	TG	Того
DK	Дания	MC	Монако	US	Соединённые Штаты Америки

СПОСОБ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПО ВРЕМЕНИ  
ПРОЛЕТА НЕПРЕРЫВНОГО ПУЧКА ИОНОВ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ  
ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Область техники

5 Изобретение относится к масс-спектрометрическим методам определения качественного и количественного состава непрерывного пучка ионов, а более точно - к способам масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов и к устройствам для его осуществления.

10 Предшествующий уровень техники

Известен способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов (Review of Scientific Instruments v.57, N4, 1986, pp 583-592. J.D. Pinkstone, M. Rabb, J.Th. Watson, J. Allison "New Time-of-Flight Mass Spectrometer for Improved Mass Resolution, Versatility, and Mass Spectrometry (Mass Spectrometry Studies".)

15 путем подачи непрерывного пучка ионов разных масс, периодической импульсной модуляции непрерывного пучка ионов разных масс, периодического получения пакетов ионов разных масс с последующей подачей их в пространство дрейфа ионов, разделения каждого пакета ионов разных масс за время его пролета пространства дрейфа ионов в пакеты ионов одной массы и последовательной регистрации пакетов ионов одной массы. По дан-  
25 ному способу подачу непрерывного пучка ионов разных масс и селектированной энергии осуществляют в направлении продольной оси пространства дрейфа ионов, а периодическую импульсную модуляцию непрерывного пучка ионов разных масс осуществляют попередным отклонением непрерывного пучка ионов  
30 разных масс относительно продольной оси пространства дрейфа ионов с прохождением пучка ионов разных масс в пространство дрейфа ионов в момент пересечения его продольной осью.

Известно также устройство масс-спектрометрического  
35 анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов (Review of Scientific Instruments v.57, N4, 1986, pp 583-592 J.D. Pinkstone, M. Rabb, J.Th. Watson, J. Allison "New Time-of-Flight Mass Spectrometer for Improved Mass Resolution, Versa-  
40 lity, and Mass Spectrometry (Mass Spectrometry Studies."),

реализующее данный способ и содержащее размещенные в герметичном корпусе и сообщенные между собой источник ионов, модулятор ионов и приемник ионов, входная плоскость которого перпендикулярна продольной оси пространства дрейфа ионов, и расположенные вне корпуса источник питания, электрически связанный с модулятором, и блок регистрации ионов электрически связанный с приемником ионов. Данное устройство дополнительно содержит селектор энергий ионов, сообщенный своими входной и выходной щелями соответственно с источником ионов и модулятором ионов и расположенный так, что центр его выходной щели расположен на продольной оси модулятора ионов, а модулятор ионов содержит средство отклонения пучка ионов разных масс, электрически связанное с источником питания и сообщенное с выходной щелью селектора энергии ионов, и средство стробирования пучка ионов разных масс, электрически связанное с источником питания, и набор диафрагм, с которыми сообщены средство отклонения пучка ионов разных масс и средство стробирования пучка ионов разных масс.

Однако по данному способу и реализующему его устройству модуляция ионов отклонением пучка относительно продольной оси пространства дрейфа ионов и усиление их приемником ионов только в момент пересечения этой оси резко уменьшает количество анализируемых ионов, что, в свою очередь, резко снижает чувствительность масс-спектрометрического анализа.

Кроме того, по данному способу и реализующему его устройству селектор энергии ионов имеет ограниченные возможности селектирования, что приводит к увеличению длительности пакетов ионов одной массы в момент регистрации по сравнению с длительностью пакета ионов разных масс в момент его подачи в пространство дрейфа ионов, что, в свою очередь, приводит к понижению разрешающей способности масс-спектрометрического анализа.

#### Раскрытие изобретения

В основу изобретения была положена задача разработки способа масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, по которому подача непрерывного пучка ионов разных масс осуществлялась бы в таком направлении, а периодическая импульсная модуляция непрерывного пучка

- 3 -

на ионов разных масс осуществлялась бы так, а также создание устройства масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, в котором источник ионов был бы расположен так, а конструкция модулятора ионов бы-  
 5 ла бы выполнена так, что позволило бы увеличить количество масс-спектрометрически анализируемых ионов и уменьшить длительность пакета ионов одной массы.

Это достигается тем, что в способе масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ио-  
 10 нов путем подачи непрерывного пучка ионов разных масс, периодической импульсной модуляции непрерывного пучка ионов разных масс, периодического получения пакетов ионов разных масс с последующей подачей их в пространство дрейфа ионов, разделения каждого пакета ионов разных масс за время его  
 15 пролета пространства дрейфа ионов в пакеты ионов одной массы и последующей регистрации пакетов ионов одной массы, согласно изобретению, подачу непрерывного пучка ионов разных масс и энергий осуществляют в направлении, перпендикулярном продольной оси пространства дрейфа ионов, а периодическую  
 20 импульсную модуляцию непрерывного пучка ионов разных масс осуществляют попередным накоплением ионов разных масс в течение времени пролета ионами самой тяжелой массы области накопления ионов разных масс и выталкиванием накопленных ионов разных масс из области накопления ионов разных масс с  
 25 одновременным прекращением подачи непрерывного пучка ионов разных масс на время выталкивания и последующим ускорением ионов разных масс в пространство дрейфа ионов.

Целесообразно, чтобы в способе масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов энер-  
 30 гия ионов разных масс в области накопления ионов разных масс в период накопления была бы определена средним значением энергии, заданным соотношением

$$\bar{\epsilon}_0 \approx \bar{\epsilon} (l_0/L)^2, \text{ где}$$

$\bar{\epsilon}_0$  - средняя энергия ионов разных масс в области накоп-  
 35 ления ионов;

$\bar{\epsilon}$  - средняя энергия ионов в пространстве дрейфа ионов, полученная ионами при их ускорении;

$l_0$  - длина пробега ионов в области накопления;

$L$  - длина пробега ионов в пространстве дрейфа ионов.

- 4 -

Желательно, чтобы в способе масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов одновременно с разделением каждого пакета ионов разных масс за время пролета пространства дрейфа ионов одной массы осуществляли бы уравнивание времени пролета ионов одинаковой массы и различной энергии, зависящей от места их старта из области накопления ионов разных масс, до регистрации.

Разумно, чтобы в способе масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов уравнивание времени пролета ионов одной массы осуществляли бы увеличением длины пути ионов с большей энергией.

Также целесообразно, чтобы в способе масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов увеличение длины пути ионов с большей энергией осуществляли бы отражением их в тормозящем плоском электростатическом поле.

Это достигается также тем, что в устройстве для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, реализующем способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов и содержащем размещенные в герметичном корпусе и сообщенные между собой источник ионов, модулятор ионов и приемник ионов, входная плоскость которого перпендикулярна продольной оси пространства дрейфа ионов, и расположенные вне корпуса источник питания, электрически связанный с модулятором ионов, и блок регистрации ионов, электрически связанный с приемником ионов, согласно изобретению, модулятор ионов содержит средство периодической подачи ионов разных масс, сообщенный с источником ионов и расположенное совместно с ним, средство выталкивания ионов разных масс, расположенное так, что направление выталкивания ионов разных масс перпендикулярно оси расположения средства периодической подачи ионов разных масс и источника ионов разных масс и электрически связанное со средством периодической подачи ионов разных масс и с источником питания, и средство ускорения ионов разных масс, расположенное совместно со средством выталкивания ионов разных масс и электрически связанное с источником питания.

Целесообразно, чтобы в устройстве для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов

- 5 -

ное, реализующем способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, средство периодической подачи ионов разных масс модулятора ионов содержало бы два разных по длине пластинчатых электрода, расположенных параллельно один напротив другого на расстоянии меньше или равном половине длины пластинчатых электродов и электрически связанных со средством выталкивания ионов разных масс.

Желательно, чтобы в устройстве для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, реализующем способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, средство выталкивания ионов разных масс модулятора ионов содержало бы равные по длине пластинчатый и сетчатый электроды, электрически связанные с источником питания, расположенные параллельно один напротив другого на расстоянии, равном расстоянию между пластинчатыми электродами средства периодической подачи ионов разных масс, и каждый из которых контактирует с его соответствующим пластинчатым электродом так, что образует с ним единое целое.

Кроме того целесообразно, чтобы в устройстве для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, реализующем способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета ионов непрерывного пучка ионов, средство ускорения ионов разных масс модулятора ионов содержало бы два сетчатых электрода, расположенных параллельно один напротив другого и параллельно сетчатому электроду средства выталкивания ионов разных масс.

Также желательно, чтобы в устройстве для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, реализующем средство масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, модулятор ионов дополнительно содержал бы электрически связанный с источником питания коллектор ионов разных масс, расположенный вблизи свободных торцов пластинчатого и сетчатого электродов его средства выталкивания ионов разных масс совместно с источником ионов.

Разумно, чтобы устройство для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, реали-



- 6 -

зующее способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, дополнительно содержа-  
ло бы электрически связанный с источником питания сетчатый  
экранирующий электрод, охватывающий пространство дрейфа  
5 ионов.

Также разумно, чтобы устройство для масс-спектромет-  
рического анализа по времени пролета непрерывного пучка ио-  
нов, реализующее способ масс-спектрометрического анализа по  
времени пролета непрерывного пучка ионов, дополнительно со-  
10 держало бы электростатический плоский отражатель ионов,  
электрически связанный с источником питания и расположенный  
в пространстве дрейфа ионов так, что его плоскость отраже-  
ния параллельна сетчатым электродам средства ускорения ио-  
нов разных масс модулятора ионов, входная плоскость при-  
15 емника ионов обращена в сторону плоскости отражения элект-  
ростатического плоского отражателя вне траектории полета  
ионов из средства ускорения ионов разных масс модулятора  
ионов.

Иногда выгодно, чтобы в устройстве для масс-спектро-  
20 метрического анализа по времени пролета непрерывного пучка  
ионов, реализующем способ масс-спектрометрического анализа  
по времени пролета непрерывного пучка ионов, электростати-  
ческий плоский отражатель ионов был бы выполнен двухсек-  
ционным.

25 Настоящее изобретение позволяет увеличить количество  
анализируемых ионов, что увеличивает чувствительность масс-  
спектрометрического анализа.

Кроме того, настоящее изобретение позволяет уменьшить  
длительность пакета ионов одной массы, что повышает разре-  
30 шающую способность масс-спектрометрического анализа.

Краткое описание чертежей

В дальнейшем настоящее изобретение поясняется описани-  
ем примера его конкретного выполнения и прилагаемыми черте-  
жами, на которых:

35 Фиг. I изображает функциональную схему устройства для  
масс-спектрометрического анализа по времени пролета непре-  
рывного пучка ионов, реализующего способ масс-спектромет-  
рического анализа по времени пролета непрерывного пучка  
ионов (в продольном разрезе), согласно изобретению;



- 7 -

фиг.2а, 2в, 2с - временные диаграммы запирающих, выталкивающих и вытягивающих импульсов напряжения, подаваемых на электроды средства периодической подачи ионов разных масс, средства выталкивания ионов разных масс и средства ускорения ионов разных масс модулятора ионов по фиг.1, согласно изобретению;

фиг.3 - масс-спектр кластерных ионов воды, полученных в коронном разряде, проводимом при атмосферном давлении в лабораторном помещении;

фиг.4 - узел А на фиг.3 (в увеличенном в ~ 200 раз временном масштабе);

фиг.5 - масс-спектр грамицидина, полученный при электро-распылении жидкости, проводимом при атмосферном давлении;

фиг.6 - масс-спектр инсулина, полученный при электро-распылении жидкости, проводимом при атмосферном давлении.

Лучший вариант осуществления изобретения

Способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов заключается в том, что подают непрерывный пучок ионов разных масс и энергий в направлении, перпендикулярном продольной оси пространства дрейфа ионов и осуществляют периодическую импульсную модуляцию непрерывного пучка ионов разных масс поочередным накоплением ионов разных масс в течение времени пролета ионами самой тяжелой массы области накопления ионов разных масс и выталкиванием накопленных ионов разных масс из области накопления ионов разных масс с одновременным прекращением подачи непрерывного пучка ионов разных масс на время выталкивания и последующим ускорением ионов разных масс в пространство дрейфа ионов. Затем разделяют каждый пакет ионов разных масс за время его пролета пространства дрейфа ионов в пакеты ионов одной массы и поочередно регистрируют пакеты ионов одной массы.

Для того, чтобы обеспечить максимальное накопление ионов самой тяжелой массы в масс-спектре энергия ионов разных масс в области накопления ионов разных масс в период накопления определяется средним значением энергии, заданным соотношением

$$E_0 \approx E (1/L)^2, \text{ где}$$

- 8 -

$\xi_0$  - средняя энергия ионов разных масс в области накопления ионов в период накопления ионов;

$\xi$  - средняя энергия ионов в пространстве дрейфа ионов, полученная ионами при их ускорении;

5  $l_0$  - длина пробега ионов в области накопления;

$L$  - длина пробега ионов в пространстве дрейфа ионов.

Для уменьшения длительности пакета ионов одной массы одновременно с разделением каждого пакета ионов разных масс за время пролета пространства дрейфа ионы в пакеты ионов  
10 одной массы осуществляют уравнивание времени пролета ионов одинаковой массы и различной энергии, зависящей от места их старта из области накопления ионов разных масс, до регистрации.

Уравнивание времени пролета ионов одной массы осуществ-  
15 вляют увеличением длины пути ионов с большей энергией.

Увеличение длины пути ионов с большей энергией осуществляют отражением их в тормозящем плоском электростатическом поле.

Устройство для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, реализующее способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, содержит герметичный корпус I (фиг.1), в котором расположен модулятор 2 ионов. Модулятор 2 содержит средство 3 периодической подачи ионов разных масс, име-  
25 ющее два равных по длине пластинчатых электрода 4,5. Электроды 4,5 расположены параллельно один напротив другого на расстоянии, равном половине их длины. Внутри корпуса I связано со средством 3 модулятора 2 расположен источник 6 ионов, непрерывный пучок ионов разных масс из которого на-  
30 правлен в пространство между электродами 4,5 параллельно им. Модулятор 2 содержит также средство 7 выталкивания ионов разных масс, имеющее равные по длине пластинчатый 8 и сетчатый 9 электроды. Электроды 8,9 расположены параллельно один напротив другого на расстоянии, равном расстоянию между  
35 электродами 4,5 средства 3. Каждый из электродов 8,9 контактирует соответственно с электродами 4,5 средства 3 так, что образует с ним единое целое. Связано со средством 7 расположено средство 10 ускорения ионов разных масс модулятора 2. Средство 10 содержит два сетчатых электрода 11,12, распо-

- 9 -

женных параллельно один напротив другого и параллельно сетчатому электроду 9 средства 7. Вблизи свободных торцев электродов 8,9 средства 7 соосно с источником 6 ионов расположен коллектор 13 ионов разных масс модулятора 2. Внут-  
5 ри корпуса 1 напротив электрода 12 средства 10 модулятора 2 расположен двухсекционный электростатический плоский отра-  
жатель 14 ионов, входная плоскость 15 которого параллельна электроду 12. Внутри корпуса 1 напротив плоскости 15 отра-  
жателя 14 вне траектории полета ионов из средства 10 модуля-  
10 тора 2 расположен приемник 16 ионов, входная плоскость 17 которого параллельна электроду 12 средства 10 модулятора 2 и входной плоскости 15 отражателя 14. Пространство 18 дрейфа ионов, образованное сеткой 12 средства 10 модулято-  
ра 2, плоскостью 17 приемника 16 и плоскостью 15 отражате-  
15 ля 14, охвачено сетчатым экранирующим электродом 19. Вне корпуса 1 размещены источник 20 питания и блок 21 регистрации ионов. Выходы 22,23 источника 20 питания подключены соответственно к электродам 8,9 средства 7 модулятора 2. Выход 24 источника 20 подключен к коллектору 13 модулятора 2. Выход 25 источника 20 подключен к электроду 19, электри-  
20 чески связанному с входной плоскостью 17 приемника 16, плоскостью 15 отражателя 14 и сеткой 12 средства 10 модуля-  
тора 2. Выход 26 источника 20 подключен к электроду 11 сред-  
ства 10 модулятора 2. Два других выхода 27,28 источника 20  
25 подключены соответственно к секциям 29,30 отражателя 14. К последнему выходу 31 источника 20 подключен источник 6. Приемник 16 ионов и блок 21 регистрации ионов электрически связаны между собой.

На фигуре 1 условно показаны траектории 32 ионов,  
30 стартующих из разных точек пространства между электродами 8,9 средства 7 модулятора 2.

Устройство масс-спектрометрического анализа по време-  
ни пролета непрерывного пучка ионов, реализующее способ  
масс-спектрометрического анализа по времени пролета непре-  
35 ывного пучка ионов, работает следующим образом.

В начальный момент времени потенциалы на электродах 4,5 (фиг.1) средства 3 периодической подачи ионов разных масс модулятора 2 ионов и, соответственно, электродах 8,9

- 10 -

средства 7 выталкивания ионов разных масс модулятора 2 поддерживают одинаковыми, равными потенциалу корпуса I устройства. По суммарному току ионов разных масс, попадаемых на коллектор I3 модулятора 2 производят выбор оптимальных 5 потенциалов, подаваемых с выхода 31 источника 20 питания на источник 6 ионов. При этом зазоры между электродами 4,5 средства 3 и электродами 8,9 средства 7 оказываются заполненными ионами разных масс движущихся к коллектору I3 модулятора 2. Потенциалы электродов 5,9 соответственно средств 10 3,7 поддерживают равным потенциалу корпуса I устройства. В нулевой момент времени на электроды 4,8 и II соответственно средств 3,7,10 подают соответственно запирающий  $\Delta U_1$  (изображенный на фиг.2а), выталкивающий  $\Delta U_2$  (изображенный на фиг.2в) и вытягивающий  $\Delta U_3$  (изображенный на 15 фиг.2с) импульсы. Соотношение амплитуд выталкивающих  $\Delta U_2$  и вытягивающих  $\Delta U_3$  импульсов подбирают таким образом, чтобы в пространстве между электродами 8,9 (фиг.1) соответственно средств 7,10 во время выталкивания ионов было бы однородное или близкое к однородному электрическое поле. 20 Это исключает дефокусировку пучка ионов разных масс сетчатыми электродами 9,II (фиг.1) соответственно средств 7,10 и тем самым повышает чувствительность устройства.

Ионы разных масс, находящиеся к началу выталкивания в зазоре между электродами 8,9 средства 7 и, частично, в 25 зазоре между электродами 4,5 средства 3, выталкиваются однородным полем в пространство I8 дрейфа ионов, где образованный пакет ионов разных масс разделяют по времени полета в пакеты ионов одних масс. В пространстве I8 ионы движутся по траекториям 32. После усиления в приемнике I6 ионов импульсные сигналы электрического тока, соответствующие 30 разделенным по массам пакетам ионов, подаются в блок 21 регистрации ионов и регистрируются в виде масс-спектра 33 (изображенный на фиг.3) кластерных ионов воды, образованных в ионном разряде, проводимом при атмосферном давлении в лабораторном помещении. В состав масс-спектра 33 35 входят кластерные ионы воды с числом молекул воды от I до 43. Все пики масс-спектра 33 имеют одинаковую форму с различием только ширины пика (изображенную на фиг.4 для иона с

## - II -

$m/e = 55$ ).

Уравнивание времен пролета ионов одной массы, выталкиваемых из разных точек зазора между электродами 8,9 средства 7, производят подачей на секции 29,30 двухсекционного отражателя 14 через выходы 27,28 источника 20 оптимально подобранного напряжения.

После прекращения действия запирающих  $\Delta U_1$  (фиг.2а), выталкивающих  $\Delta U_2$  (фиг.2в) и вытягивающих  $\Delta U_3$  (фиг.2с) импульсов ионы разных масс от источника 6 (фиг.1) начинают поступать в область между электродами 4,5 средства 3 и 8,9 средства 7. Это происходит одновременно с разделением ионов по массам в пространстве 18 дрейфа ионов, а энергию ионов в зазоре между электродами 8,9 средства 7 подбирают такой, чтобы за время пролета ионами самой тяжелой массы пространства 18 эти ионы как раз успели бы заполнить область накопления ионов между электродами 8,9 средства 7. Эта энергия определяется соотношением

$$\mathcal{E}_0 \approx \mathcal{E} (l_0/L)^2, \text{ где}$$

$\mathcal{E}_0$  - энергия ионов в области накопления между электродами 8,9, средства 7;

$\mathcal{E}$  - энергия ионов в пространстве дрейфа;

$l_0$  - суммарная длина области между электродами 4,5 средства 3 и 8,9 средства 7;

$L$  - длина пути дрейфа ионов.

Для того, чтобы исключить попадание ионов в пространство 18 дрейфа ионов во время их накопления в пространстве между электродами 8,9 средства 7 на сетчатый электрод II средства 10 через выход 26 источника 20 подают напряжение

$U_0$  (изображенное на фиг.2с) в соответствии с соотношением

$$U_0 = \frac{\mathcal{E}}{e} \cdot \frac{a}{d} \ln a/2\pi r, \text{ где}$$

$\mathcal{E}$  - энергия ионов в пространстве 18 дрейфа ионов;

$e$  - заряд электрона;

$a$  - расстояние между параллельными проволоками, образующими сетчатый электрод II средства 10;

$d$  - расстояние между электродами II,12 средства 10;

$r$  - радиус проволок.

Сущность способа масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов иллюстрируют сле-

- 12 -

дующие примеры конкретного исполнения.

#### Пример 1

В качестве источника 6 (фиг.1) ионов, подаваемых между электродами 4,5 средства 3 периодической подачи ионов раз-  
5 ных масс модулятора 2 ионов, использовали известный источник ионов с ионным разрядом, проводимым при атмосферном давлении.

Параметры пучка ионов:

- энергия  $\mathcal{E}_0 = 20-30$  В;
- 10 - разброс ионов по энергиям -  $1...2$  эВ;
- ионный ток -  $10^{-11} ... 10^{-10}$  А. Регистрировали масс-спектр 33 (фиг.3) кластерных ионов воды при ускоряющем напряжении 2 кВ, длине дрейфа  $L = 200$  см, длина зоны накопления 5 см, частота сканирования масс-спектров 10 кГц. При  
15 этом диапазон массовых чисел равен  $1...1000$ , а длительность пика по основанию для пиков с  $m/e = 19,37,55,73$  составлял  $25...30$  нс (фиг.3), что соответствует разрешению, превышающему 1000 на полувысоте пика, а выигрыш по чувствительности составил  $\sim 1000$ . В масс-спектре 33 представлены клас-  
20 терные ионы воды с числом молекул воды в кластерах от 1 до 43.

#### Пример 2

В качестве источника 6 ионов использовали известный источник ионов с электрораспылением жидкости, проводимом  
25 при атмосферном давлении.

Параметры пучка ионов:

- энергия  $\mathcal{E}_0 = 20...30$  эВ,
- ток -  $10^{-12} - 10^{-11}$  А,
- разброс ионов по энергиям -  $1...2$  эВ.
- 30 Регистрировали соответственно масс-спектр 34 (изображенный на фиг.4) грамицидина и масс-спектр 35 (изображенный на фиг.5) инсулина. Масс-спектры 34,35 (фиг.4,5) в  
сбзих случаях представляют собой набор мнгозарядных молекулярных ионов соответствующих веществ. Причем для инсу-  
35 лина ионы с  $m/e = 1926$  и  $m/e = 2889$  зарегистрировали впервые.

Таким образом, как видно из примеров 1,2 настоящее изобретение позволяет получать время-пролетные масс-спектры

- 13 -

от ионных источников с непрерывным пучком ионов в широком диапазоне массовых чисел с высоким разрешением и чувствительностью.

5 Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает возможность использования для идентификации и исследования биологически активных термически нестойких веществ, таких, как полипептиды, антибиотики, витамины, так как диапазон массовых чисел регистрируемых ионов практически может быть неограниченным.

#### 10 Промышленная применимость

Настоящее изобретение может найти широкое применение для исследования нейтральной и заряженной компонент плазмы в различных плазмохимических устройствах, при исследовании свойств кластеров и механизмов их образования, а также  
15 при исследованиях атмосферных ионов.

Также настоящее изобретение может быть использовано в аналитических целях при исследовании пламен, в плазмохимии, в кинетических исследованиях и для мониторинга окружающей среды.



- 14 -

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ масс-спектрометрического анализа по времени  
 прелета непрерывного пучка ионов путем подачи непрерывного  
 пучка ионов разных масс, периодической импульсной модуля-  
 5 ции непрерывного пучка ионов разных масс, периодического  
 получения пакетов ионов разных масс с последующей подачей  
 их в пространство (18) дрейфа ионов, разделения каждого  
 пакета ионов разных масс за время его прелета пространства  
 (18) дрейфа ионов в пакеты ионов одной массы и последовательной  
 10 регистрации пакетов ионов одной массы, отличающийся  
 с я тем, что подачу непрерывного пучка ионов разных масс и  
 энергий осуществляют в направлении, перпендикулярном про-  
 должной оси пространства (18) дрейфа ионов, а периодическую  
 импульсную модуляцию непрерывного пучка ионов разных масс  
 15 осуществляют попередным накоплением ионов разных масс в  
 течение времени прелета ионами самой тяжелой массы области  
 накопления ионов разных масс и выталкиванием накопленных  
 ионов разных масс из области накопления ионов разных масс  
 с одновременным прекращением подачи непрерывного пучка ио-  
 20 нов разных масс на время выталкивания и последующим ускоре-  
 нием ионов разных масс в пространство (18) дрейфа ионов.

2. Способ по п.1, отличающийся с я тем, что  
 энергия ионов разных масс в области накопления ионов разных  
 масс в период накопления определяется средним значением  
 25 энергии, заданным соотношением

$$\bar{\varepsilon}_0 \approx \varepsilon (l_0/L)^2, \text{ где}$$

$\bar{\varepsilon}_0$  - средняя энергия ионов разных масс в области на-  
 копления ионов в период накопления ионов;

$\varepsilon$  - средняя энергия ионов в пространстве (18) дрей-  
 30 фа ионов, полученная ионами при их ускорении;

$l_0$  - длина пробега ионов в области накопления;

$L$  - длина пробега ионов в пространстве (18) дрейфа  
 ионов.

3. Способ по п.1, отличающийся с я тем, что  
 35 одновременно с разделением каждого пакета ионов разных  
 масс за время прелета пространства (18) дрейфа ионов в пакеты  
 ионов одной массы осуществляют уравнивание времени преле-  
 та ионов одинаковой массы и различной энергии, зависящей

- 15 -

от места их старта из области накопления ионов разных масс до регистрации.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что уравнивание времени пролета ионов одной массы осуществляют увеличением длины пути ионов с большей энергией.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что увеличение длины пути ионов с большей энергией осуществляют отражением их в тормозящем плоском электростатическом поле.

10 6. Устройство для масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, содержащее размещенные в герметичном корпусе (1) и соединенные между собой источник (6) ионов, модулятор (2) ионов и приемник (16) ионов, входная плоскость (17) которого перпендикулярна продольной оси пространства (18) дрейфа ионов, и расположенные вне корпуса (1) источник (20) питания, электрически связанный с модулятором (2) ионов, и блок (21) регистрации ионов, электрически связанный с приемником (16) ионов, отличающееся тем, что в нем модулятор (2) ионов содержит средство (3) периодической подачи ионов разных масс, соединенный с источником (6) ионов, и расположенное совместно с ним средство (7) выталкивания ионов разных масс, расположенное так, что направление выталкивания ионов разных масс перпендикулярно оси расположения средства (3) периодической подачи ионов разных масс и источника (6) ионов разных масс и электрически связанное со средством (3) периодической подачи ионов разных масс и с источником (20) питания, и средство (10) ускорения ионов разных масс, расположенное совместно со средством (7) выталкивания ионов разных масс и электрически связанное с источником (20) питания.

7. Устройство по п.6, отличающееся тем, что в нем средство (3) периодической подачи ионов разных масс модулятора (2) ионов содержит два разных по длине пластинчатых электрода (4,5), расположенных параллельно один напротив другого на расстоянии меньше или равном половине длины плоских пластинчатых электродов (4,5) и электрически связанных со средством (7) выталкивания ионов разных масс.

- 16 -

8. Устройство по п.7, отличающееся тем, что в нем средство (7) выталкивания ионов разных масс модулятора (2) ионов содержит равные по длине пластинчатый (8) и сетчатый (9) электроды, электрически связанные с источником (20) питания, расположенные параллельно один напротив другого на расстоянии, равном расстоянию между пластинчатыми электродами (4,5) средства (3) периодической подачи ионов разных масс, и каждый из которых контактирует с его соответствующим пластинчатым электродом (4,5) так, что образует с ним единое целое.

9. Устройство по п.8, отличающееся тем, что в нем средство (10) ускорения ионов разных масс модулятора (2) ионов содержит два сетчатых электрода (11,12), расположенных параллельно один напротив другого и параллельно сетчатому электроду (9) средства (7) выталкивания ионов разных масс.

10. Устройство по п.8, отличающееся тем, что модулятор (2) ионов дополнительно содержит электрически связанный с источником (20) питания коллектор (13) ионов разных масс, расположенный вблизи свободных торцов пластинчатого (8) и сетчатого (9) электродов его средства (7) выталкивания ионов разных масс связано с источником (6) ионов.

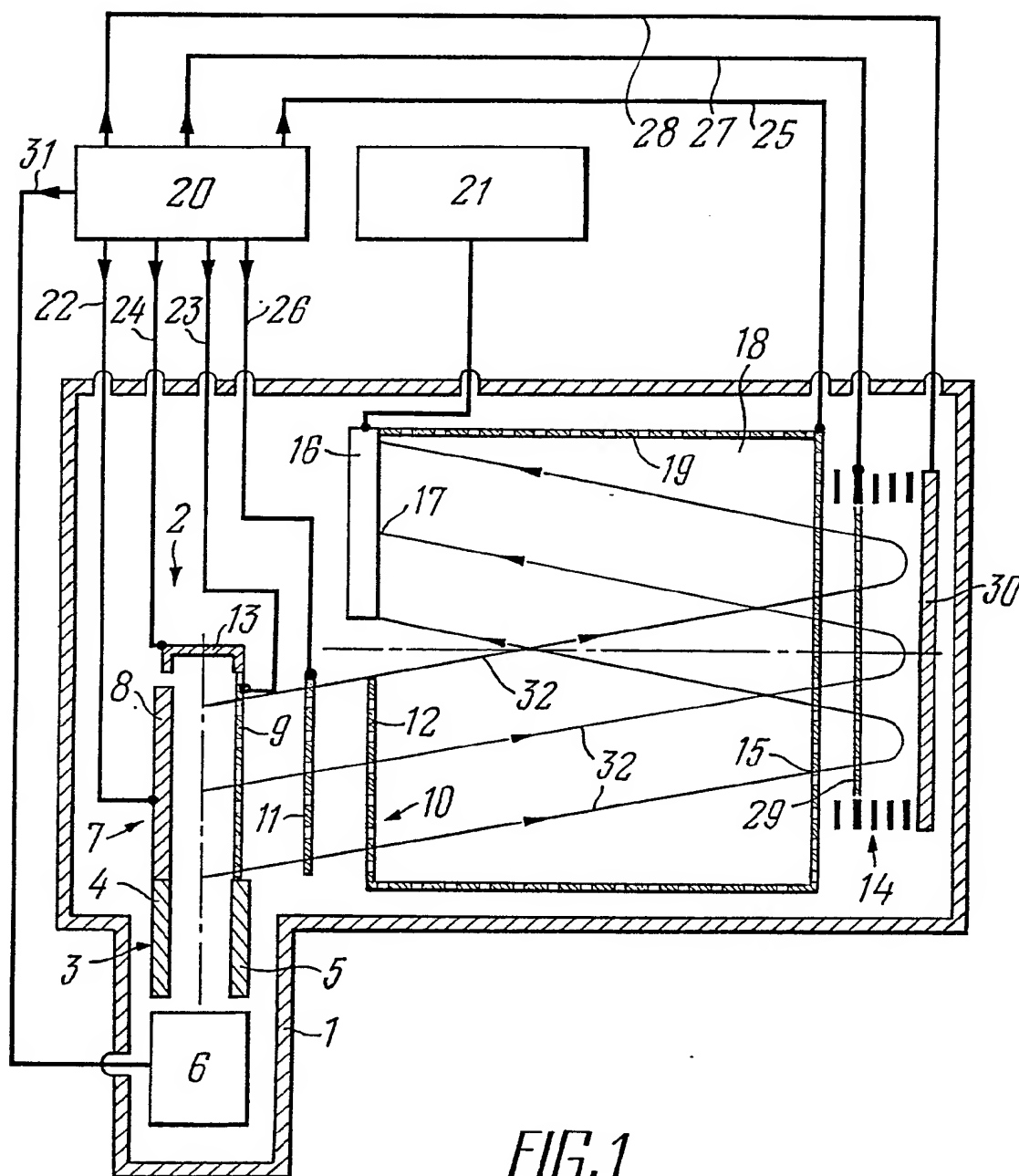
11. Устройство по п.9, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит электрически связанный с источником (20) питания сетчатый экранирующий электрод (19), охватывающий пространство (18) дрейфа ионов.

12. Устройство по п.11, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит электростатический плоский отражатель (14) ионов, электрически связанный с источником (20) питания и расположенный в пространстве (18) дрейфа ионов так, что его плоскость (15) отражения параллельна сетчатым электродам (11,12) средства (10) ускорения ионов разных масс модулятора (2) ионов, входная плоскость (17) приемника (16) ионов обращена в сторону плоскости (15) отражения электростатического плоского отражателя (14) вне траектории (32) полета ионов из средства (10) ускорения ионов разных масс модулятора (2) ионов.

13. Устройство по п.12, отличающееся тем, что электростатический плоский отражатель (14) ионов вы-

- 17 -

ПОЛНЕН ДВУХСЕКЦИОННЫМ.

$$\frac{1}{5}$$


$\frac{2}{5}$ 

FIG. 2a

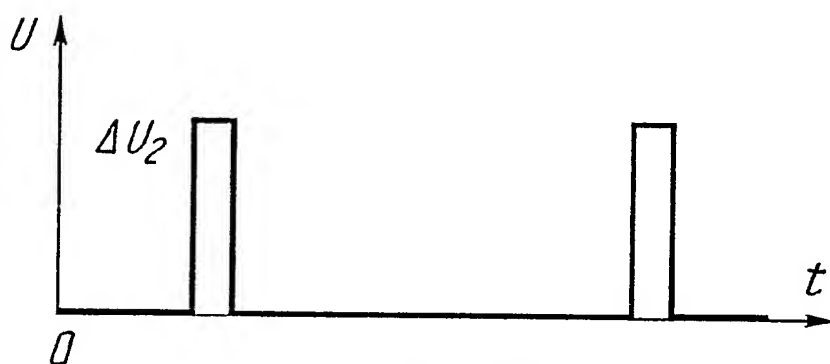


FIG. 2b

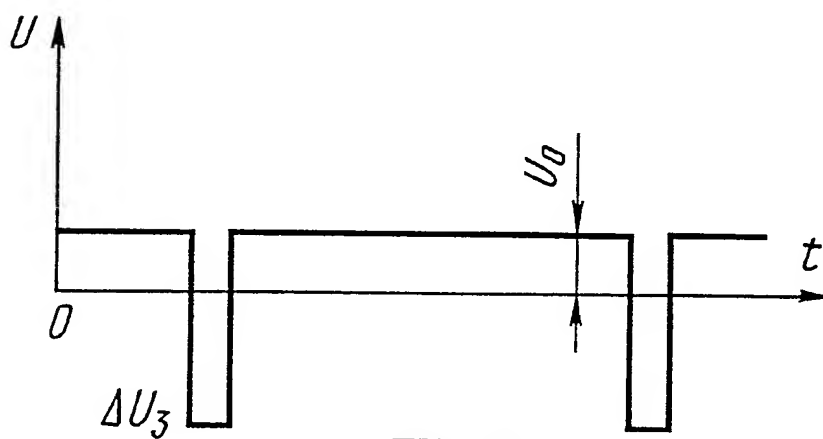


FIG. 2c

3/5

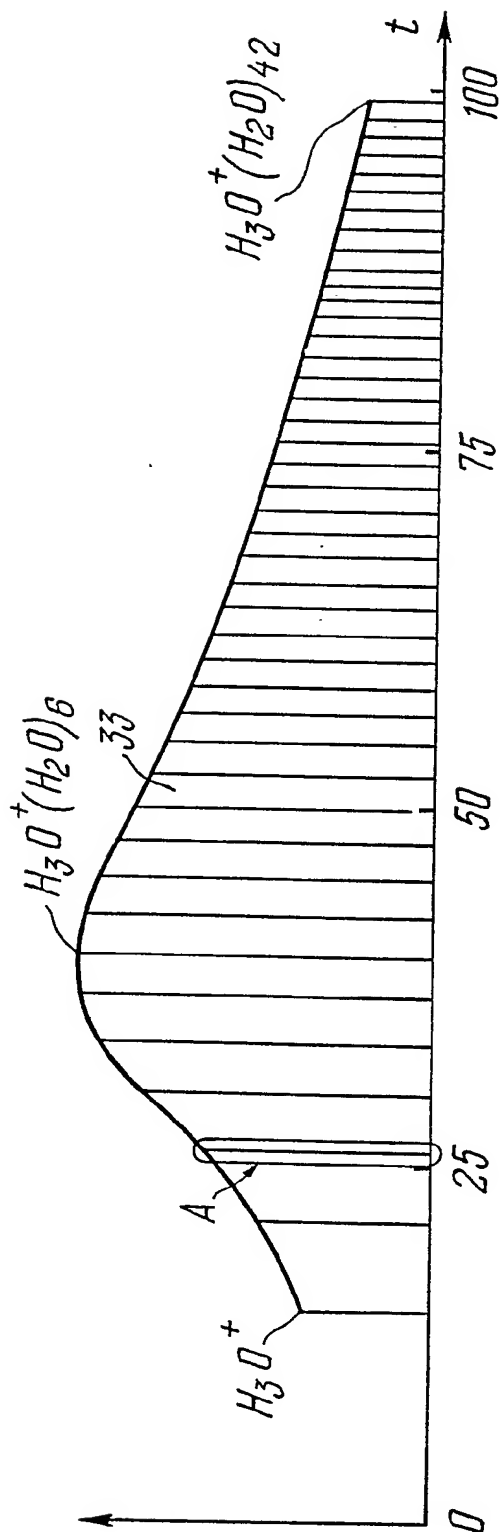


FIG.3

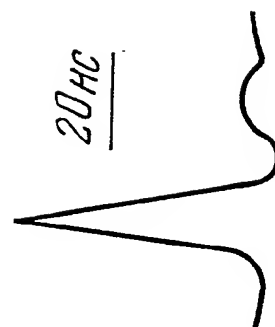


FIG.4



4/5

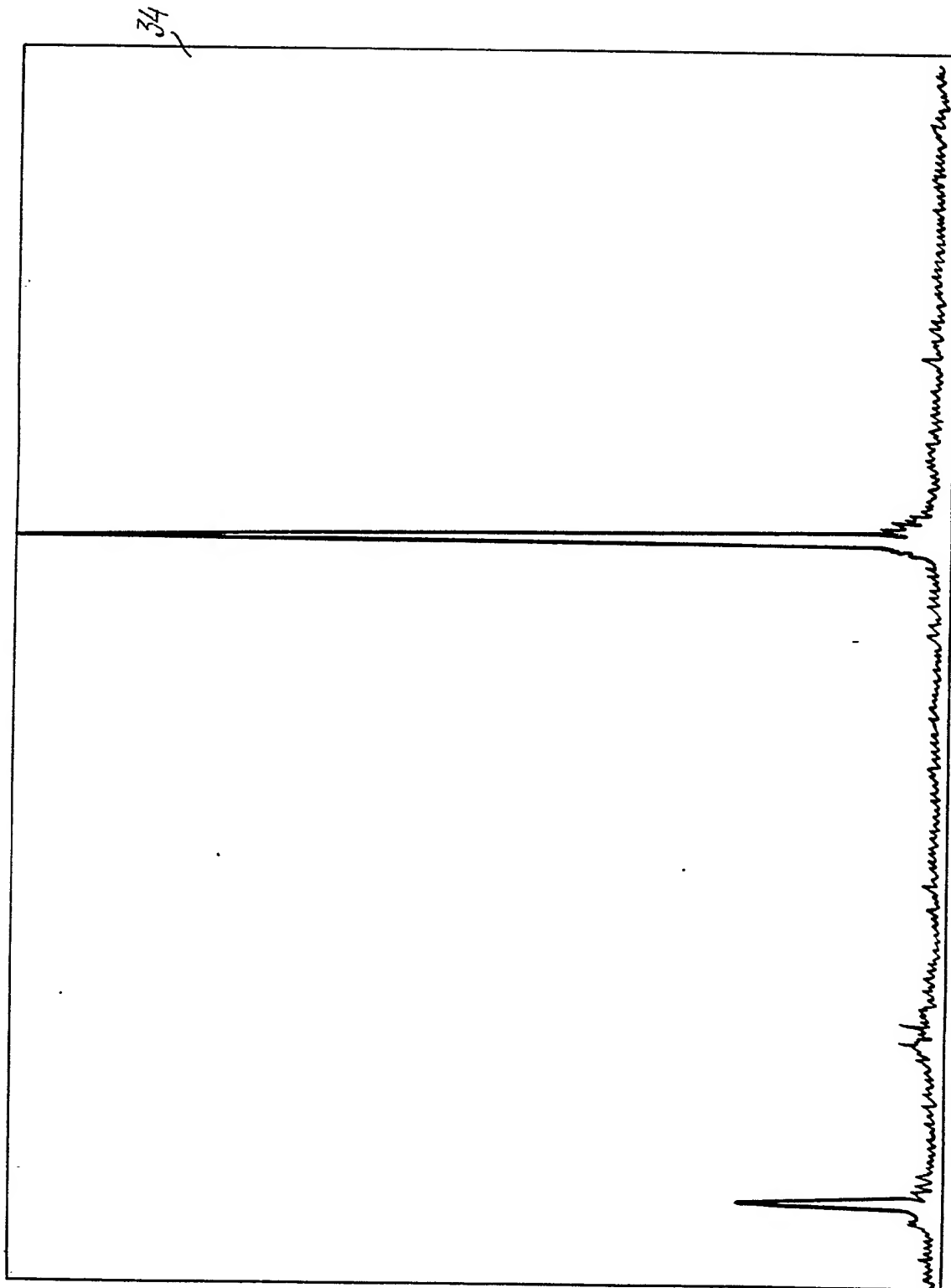


FIG. 5

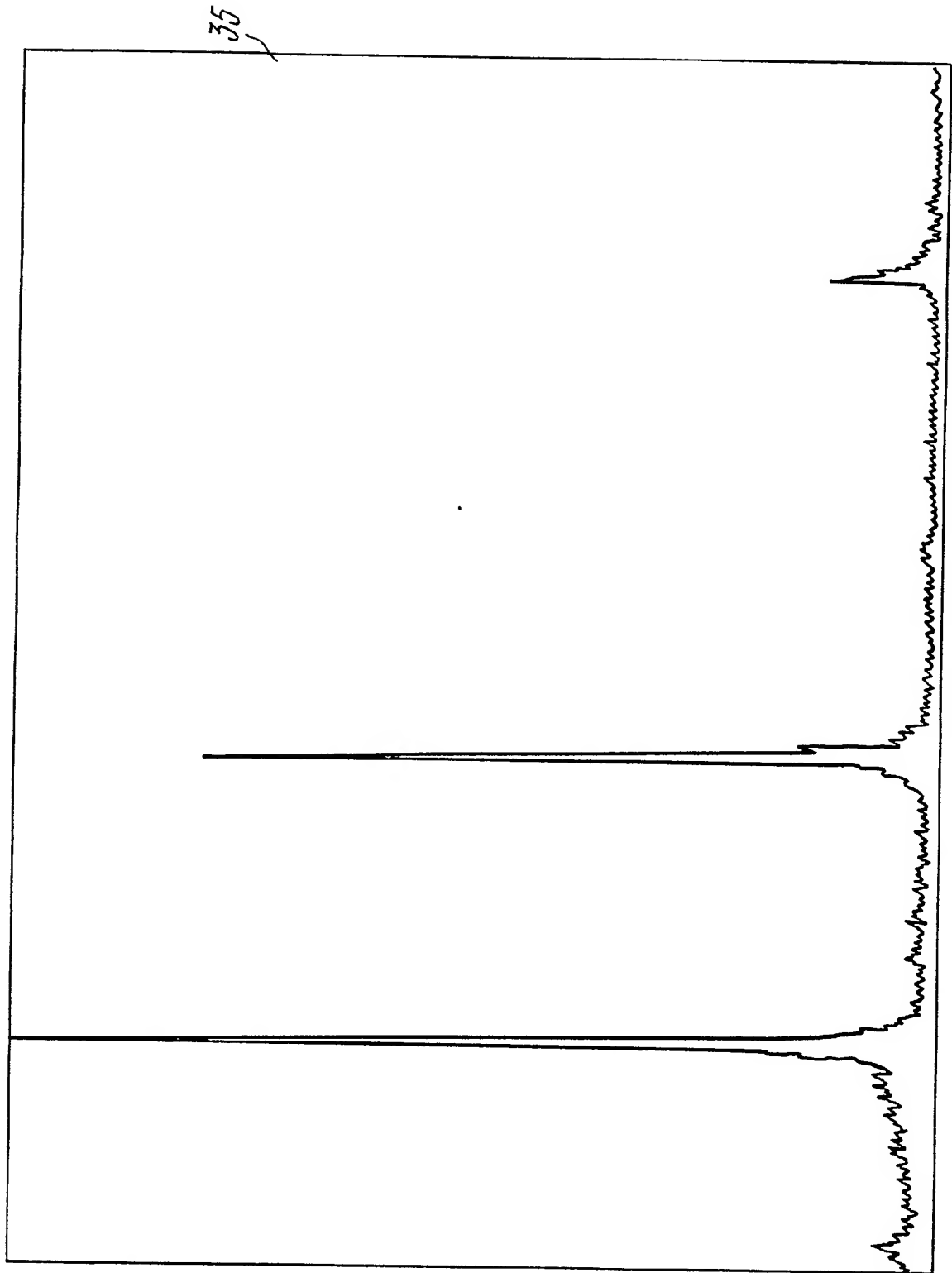
$\frac{5}{5}$ 

FIG. 6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/SU 89/00228

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC <sup>5</sup> : H 01 J 49/40		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched :		
Classification System :	Classification Symbols	
IPC <sup>4</sup> :	H 01 J 49/40	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>6</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>		
Category <sup>8</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	SU, A1, 1005216 (Fiziko-tekhnichesky institut im. A.F. Ioffe), 15 March 1983, figure 1	1,6
A	EP, A2, 0266039 (VG INSTRUMENTS GROUP LIMITED), 4 May 1988, the abstract, figure 1	1,2
A	Vrileory dlya nauchnykh issledovaniy, No: 4, 1986, russian translation, Pinkstone et al., "Novy vremyaproletny mass-spectrometr s povyshennym razresheniem po masse i bolee shirokimi vozmozhnostyami", pages 65-67, figure 1 & REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 'N4, 1986 (AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK), pages 583-592 (cited in the description)	1,6
A	Zhurnal experimentalnoi i teoreticheskoi fiziki, vol. 76, vyp. 5, 1979, (Nauka, Moscow) B.A. Mamyryn et al. "Lineiny mass-reflectron", pages 1500-1505, figure 1	3-5,12,13
<p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
3 April 1990 (03.04.90)	24 April 1990 (24.04.90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
ISA/SU		

# ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка № PCT/SU 89/00228

<b>I. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБЪЕКТА ИЗОБРЕТЕНИЯ</b> (если применяются несколько классификационных индексов, укажите все) <sup>1</sup>		
В соответствии с Международной классификацией изобретений (МКИ) или: как в соответствии с национальной классификацией, так и с МКИ <b>5</b>		
<b>NOI J 49/40</b>		
<b>II. ОБЛАСТИ ПОИСКА</b>		
Минимум документации, охваченной поиском <sup>2</sup>		
Система классификации	Классификационные рубрики	
<b>МКИ<sup>4</sup></b>	<b>NOI J 49/40</b>	
Документация, охваченная поиском и не входившая в минимум документации, в той мере, насколько она входит в область поиска <sup>6</sup>		
<b>III. ДОКУМЕНТЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПРЕДМЕТУ ПОИСКА<sup>9</sup></b>		
Категория <sup>8</sup>	Ссылка на документ <sup>11</sup> , с указанием, где необходимо, частей, относящихся к предмету поиска <sup>12</sup>	Относится к пункту формулы № <sup>13</sup>
<b>A</b>	<b>SU, A1, 1005216 (ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ.А.Ф.ИОФФЕ), 15 марта 1983 (15.03.83), фиг.1</b>	<b>I, 6</b>
<b>A</b>	<b>EP, A2, 0266039 (VG INSTRUMENTS GROUP LIMITED), 04 мая 1988 (04.05.88), реферат, фиг.1</b>	<b>I, 2</b>
<b>A</b>	<b>ПРИБОРЫ ДЛЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, №4, 1986, русский перевод, ПИНКСТОН И ДРУГИЕ, "НОВЫЙ ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР С ПОВЫШЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ПО МАССЕ И БОЛЕЕ ШИРОКИМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ", с.65-67, фиг.1</b> <b>&amp; REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, N4, 1986 (AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK), pp.583-592(указано в описании)</b> .../...	<b>I, 6</b>
<b>* Особые категории ссылочных документов<sup>10</sup>:</b>		
<b>.A*</b> документ, определяющий общий уровень техники, который не имеет наиболее близкого отношения к предмету поиска.		
<b>.E*</b> более ранний патентный документ, не опубликованный на дату международной подачи или после нее.		
<b>.I*</b> документ, подкрепляющий сомнение притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано).		
<b>.O*</b> документ, относящийся к устному раскрытию, присяжнику, выслушан и т. д.		
<b>.P*</b> документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты депонирования первоначального приоритета.		
<b>.T*</b> более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или даты приоритета и не порочащий заявку, но присоединенный для пояснения принципа или теории, на которых основывается изобретение.		
<b>.X*</b> документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной и изобретательским уровнем.		
<b>.Y*</b> документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; документ в сочетании с одним или несколькими подобными документами порочит новизну заявленного изобретения, такое сочетание должно быть очевидно для лица, обладающего познаниями в данной области техники.		
<b>&amp;</b> документ, являющийся членом одного и того же патентного семейства.		
<b>IV. ИСТОЧНИКИ ОТЧЕТА</b>		
Дата действительного завершения международного поиска		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске
<b>03 апреля 1990 (03.04.90)</b>		<b>24 апреля 1990 (24.04.90)</b>
Международный поисковый орган		Подпись уполномоченного лица
<b>ISA/SU</b>		<b>В.Варфоломеев</b>

## ПРОДОЛЖЕНИЕ ТЕКСТА, НЕ ПОМЕСТИВШЕГОСЯ НА ВТОРОМ ЛИСТЕ

А

ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ  
ФИЗИКИ, т.76, вып.5, 1979, (НАУКА, Москва)  
Б.А.МАМЫРИН И ДРУГИЕ, "ЛИНЕЙНЫЙ МАСС-  
РЕФЛЕКТРОН", с.1500-1505, рис.1

3-5,12,13

V. ☐ ЗАМЕЧАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ВЫЯВЛЕННЫХ ПУНКТОВ ФОРМУЛЫ, НЕ ПОДЛЕЖАЩИХ ПОИСКУ<sup>1</sup>

Настоящий отчет о международном поиске не охватывает некоторых пунктов формулы в соответствии со статьей 17(2)(а) по следующим причинам:

1. ☐ Пункты формулы №№....., т. к. они относятся к объектам, по которым настоящий Орган не проводит поиск, а именно:
2. ☐ Пункты формулы №№....., т. к. они относятся к частям международной заявки, настолько не соответствующим предписанным требованиям, что по ним нельзя провести полноценный поиск, а именно:
3. Пункты формулы №№....., т.к. они являются зависимыми пунктами и не составлены в соответствии со вторым и третьим предложениями правила 6.4(а)РСТ.

VI. ☐ ЗАМЕЧАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ОТСУТСТВИЯ ЕДИНСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ<sup>2</sup>

В настоящей международной заявке Международный поисковый орган выявил несколько изобретений:

1. ☐ Т. к. все необходимые дополнительные пошлины (тарифы) были уплачены своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает все пункты формулы изобретения, по которым можно провести поиск.
2. ☐ Т. к. не все необходимые дополнительные пошлины (тарифы) были уплачены своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает лишь те пункты формулы изобретения, за которые были уплачены пошлины (тарифы), а именно:
3. ☐ Необходимые дополнительные пошлины (тарифы) не были уплачены своевременно. Следовательно, настоящий отчет о международном поиске ограничивается изобретением, упомянутым первым в формуле изобретения; оно охвачено пунктами:
4. ☐ Т. к. все пункты формулы, по которым проводится поиск, могут быть рассмотрены без затрат, оправдываемых дополнительной пошлиной, Международный поисковый орган не предлагает уплатить какой-либо дополнительной пошлины.

Замечания по возражению

- ☐ Уплата дополнительных пошлин (тарифов) за поиск сопровождалась возражением заявителя
- ☐ Уплата дополнительных пошлин (тарифов) за поиск не сопровождалась возражением заявителя